Über Kondensationen

des

β-Phenylhydroxylamins

ROBERT WITTWER

BASEL
Buchdruckerei Max Baur & Co.
1922

Über Kondensationen

des

β-Phenylhydroxylamins

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ROBERT WITTWER

aus Basel

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Max Baur & Co.
1922

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *F. Fichter*.

Basel, den 21. Januar 1922.

H. Hassinger, Dekan.

Einleitung.

Die Untersuchung des von *Rupe* und *Diehl*[1]) dargestellten Methylencampher-phenylhydroxylamins hatte als bemerkenswerteste Eigenschaft die relativ stark saure Natur dieses Körpers ergeben.

Es sind nun in der Literatur schon einige Fälle von Phenylhydroxylaminderivaten mit saurem Charakter bekannt. So sind die Körper vom Typus

$$R-CO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

ausnahmslos in Alkali löslich; ihre alkoholischen Lösungen geben mit Ferrichlorid intensive Farbenreaktion. In diese Gruppe gehören zum Beispiel das von *Beckmann* und *Schönermark*[2]) dargestellte Benzoyl- und Carbanilido-phenylhydroxylamin,

$$C_6H_5-CO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5 \qquad C_6H_5-NH-CO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

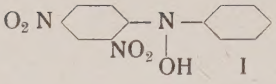
ebenso das von *Bamberger*[3]) entdeckte Formyl- und Azetyl-phenylhydroxylamin

$$H-CO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5 \qquad CH_3-CO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

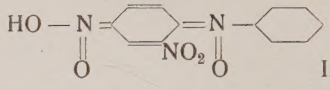
Wieland und *Gambarian*[4]) stellten durch Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf o-p-Dinitrobrombenzol einen tief orange gefärbten, alkalilöslichen Körper dar. Die beiden Autoren erteilen der, den stark gefärbten Salzen zugrunde liegenden Säure die Struktur einer chinoiden Nitronsäure (Formel 2); durch *Rupe* und *Diehl*[5]) wurde beobachtet, dass der intensiv farbige Körper leicht in eine schwach gefärbte, alkaliunlösliche Form umzuwandeln ist, welcher jedenfalls die benzoide Form zuzusprechen wäre (Formel 1).

---

[1]) *H. Rupe* und *W. Diehl*, Helv. *4*, 388 (1921).
[2]) *E. Beckmann* und *F. Schönermark*. J. pr. (2) *56*, 75 (1897).
[3]) *E. Bamberger*, B. *35*, 734, 1883 (1902).
[4]) *H. Wieland* und *St. Gambarian*, B. *39*, 3036 (1906).
[5]) loc. cit.

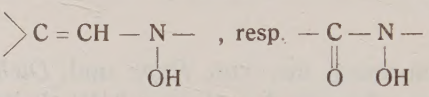


I



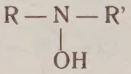
II

Der saure Charakter des Methylencampher-phenylhydroxylamins kann, wie auch derjenige der acylierten Phenylhydroxylaminderivate (siehe Seite 3), nicht durch eine chinoide Bindung verursacht sein; bei diesen Körpern dürften die benachbarten Doppelbindungen



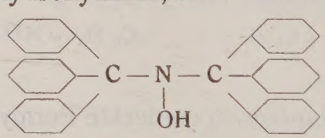
eine acidifizierende Wirkung ausüben.

Dieser Gruppe von „sauren“ Phenylhydroxylaminderivaten stehen eine Anzahl Körper vom Typus



(R und R' = aromatisches Radikal) gegenüber, welche entweder gar keine, oder nur sehr schwache Säureeigenschaften aufweisen, zum Beispiel Methylierbarkeit mit Dimethylsulfat.

Mothwurf[1]) beschreibt das schon von *Baeyer*[2]) dargestellte bis-Triphenylmethylhydroxylamin,



das weder saure, noch basische Eigenschaften besitzt.

Das Ziel meiner Arbeit bestand darin, durch weitere Beiträge die Kenntnis der aus Phenylhydroxylamin und Karbinolen, resp. Oxymethylenkörpern entstehenden Phenylhydroxylaminderivate zu erweitern.

---

[1]) *A. Mothwurf*, B. *37*, 3150 (1904).
[2]) *A. von Baeyer*, B. *35*, 3017 (1902).

Theoretischer Teil.

I

Oxymethylendesoxybenzoin und Phenylhydroxylamin.

Oxymethylendesoxybenzoin, die eine der beiden Synthese-Komponenten, wurde nach der gut ausgearbeiteten Methode von *Wislicenus* und *Ruthing* [1]) dargestellt. Die Verbindung existiert in zwei isomeren Formen; wie *Scheiber* und *Hopfer* [2]) nachgewiesen haben, kann es sich wahrscheinlich nur um einen Fall von Stereoisomerie handeln; beiden Körpern ist die Struktur

$$C_6H_5 - C(=CH-OH) - CO - C_6H_5$$

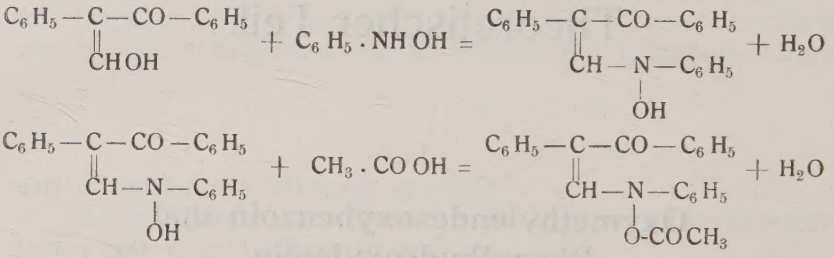
zuzuschreiben.

Die Kondensation mit Phenylhydroxylamin wurde sowohl mit der α-Form, wie mit der β-Form ausgeführt, ohne dass bei sonst gleichen Versuchsbedingungen wesentliche Unterschiede im Reaktionsverlauf oder in der Ausbeute konstatiert werden konnten.

Da sich bei der Synthese des Methylencampher-phenylhydroxylamins [3]) Eisessig als geeignetstes Lösungsmittel erwiesen hatte, versuchte ich die Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Phenylhydroxylamin ebenfalls zuerst in Eisessig. Es konnte in der Tat ein bei 157-158° schmelzendes, farbloses Kondensationsprodukt isoliert werden. Überraschenderweise wiesen aber die erhaltenen Analysenwerte nicht auf den Hydroxylaminkörper hin; das durch Berechnung aus den Analysenzahlen gefundene Molekulargewicht stimmte jedoch mit demjenigen des azetylierten Hydroxylaminkörpers überein. Durch Verseifung des Azetylkörpers zur

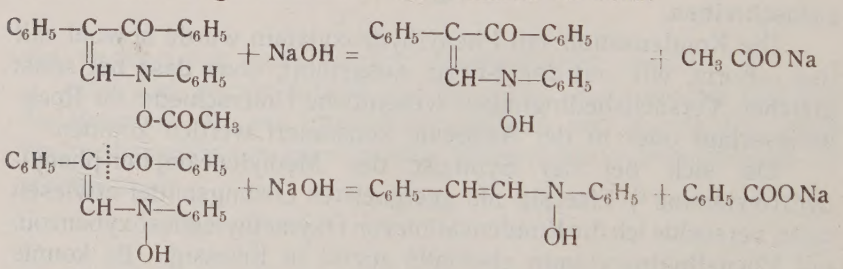
[1]) *W. Wislicenus* und *A. Ruthing*, A. *379*, 229 (1911).
[2]) *J. Scheiber* und *G. Hopfer*, B. *47*, 2704, (1914).
[3]) *H. Rupe* und *W. Diehl*, loc. cit.

Hydroxylaminverbindung konnte diese Annahme auch experimentell bewiesen werden, wie weiter unten im Zusammenhang gezeigt werden soll. Die Reaktion war also unter Mitwirkung des Eisessigs eine Stufe weiter gegangen:



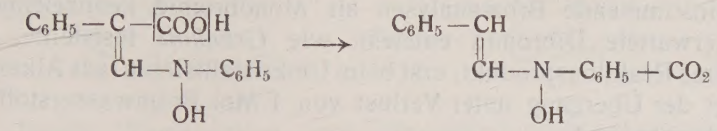
Alkalispaltung des Azetylkörpers.

Eine andere, interessante Spaltung dieses Körpers konnte durch Einwirkung von wässrigem Alkali bewirkt werden. Bei dieser Reaktion wurden zwei Körper erhalten: einer von grösserem Stickstoffgehalt als das Ausgangsmaterial; der andere, beim Ansäuern des Filtrats ausfallende Körper war stickstoffrei. Der Letztere konnte als Benzoësäure identifiziert werden. Dass neben der Benzoylgruppe zugleich noch die Azetylgruppe abgespalten worden war, ergab sich aus der Analyse des Körpers. Die Reaktion schien deshalb nach folgendem Schema verlaufen zu sein:



Die Ausbeute an Benzoësäure lag nahe an der theoretisch berechneten; die Reaktion erfolgt demnach fast quantitativ. Auch hier dürfte der Vorgang als in zwei Stufen verlaufend betrachtet werden: zuerst erfolgt Verseifung zum Hydroxylaminkörper, worauf dann unter Abspaltung des Benzoësäurerests die Bildung von β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin einsetzt. Dass dem entstandenen Produkt diese Konstitution zuzuschreiben ist, ergab sich aus zwei weiteren Beobachtungen. Durch Vakuumdestillation von β-(α-Carbonsäure)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin erhielt

J. Grünholz [1]) ungefähr zur gleichen Zeit denselben Körper, der in diesem Falle durch Kohlendioxydabspaltung enstanden war.



Diese vollkommen eindeutig und quantitativ verlaufende Reaktion kann als wesentliche Stütze für die oben angegebene Erklärung der Alkalispaltung betrachtet werden. Dass die zweite Reaktionsstufe auch allein durchführbar ist, und der Körper demnach auf einem dritten Wege erhalten werden kann, zeigte sich bei der Einwirkung von Natronlauge auf die trans-Form des Hydroxylaminkörpers, über welche ebenfalls weiter unten berichtet werden soll.

Die grosse Neigung zur Abspaltung des Benzoylrests im β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin und dessen Abkömmlingen verdient als allgemeine Eigenschaft der ganzen Körperreihe besonders hervorgehoben zu werden. Die Ursache dieser Abspaltung dürfte in der benachbarten Doppelbindung zu suchen sein, die hier eine ähnliche lockernde Wirkung auf die Benzoylgruppe auszuüben scheint wie in der Zimmtsäure, speziell in deren Phenylderivaten, auf ihre Karboxylgruppe.

Ebenso merkwürdig ist anderseits das starke Festhalten des Phenylhydroxylaminrests am Kern. Die meisten Phenylhydroxylaminverbindungen spalten bei der Behandlung mit verseifenden Agenzien die $C_6H_5—N(OH)—$ Gruppe leicht ab. Das bereits erwähnte Methylencampher-phenylhydroxylamin zum Beispiel wird beim Behandeln mit Alkali in erster Linie zu Oxymethylencampher und Phenylhydroxylamin gespalten. Durch Reduktionswirkung des Phenylhydroxylamins auf noch unangegriffenes Hydroxylaminderivat findet Bildung von Methylencampheranilid statt, wobei das Phenylhydroxylamin selbst intermediär zu Nitrosobenzol oxydiert wird, welches schliesslich mit einem zweiten Molekül Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol zusammentritt. Die endgültigen Spaltprodukte sind demnach Oxymethylencampher, dessen Anilid und Azoxybenzol.

Die Gleichheit des von *J. Grünholz* und des von mir dargestellten Körpers ergab sich ausser der Übereinstimmung in der Mischprobe auch auf chemischem Wege. Es war zu erwarten, dass der Körper

[1]) *J. Grünholz*, Diss. Basel (1921).

als ungesättigte Verbindung Brom addiere, was tatsächlich zutrifft. Sowohl *Grünholz* wie ich erhielten dasselbe Bromid, das sich durch übereinstimmende Bromanalysen als Monobromid kennzeichnete. Das erwartete Dibromid entsteht, wie *Grünholz* feststellte, als primäres Reaktionsprodukt; erst beim Umkristallisieren (aus Alkohol) erfolgt der Übergang unter Verlust von 1 Mol Bromwasserstoff in das Monobromid.

Verseifung des Azetylkörpers mit Säure.

Durch kurzes Kochen des Azetylkörpers mit verdünnter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung wurde, wie bereits mitgeteilt, die normale Verseifung zum Hydroxylaminkörper erzielt. Am Geruch konnte leicht Essigsäureester als Nebenprodukt nachgewiesen werden, der aus der abgespaltenen Essigsäure entstanden war.

Der Hydroxylaminkörper wurde in schön kristallisierter Form vom Schmelzpunkt 166° erhalten. Gegen Alkali verhält er sich gleich wie die Azetylverbindung: unter Benzoësäureabspaltung erfolgt der Übergang in β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin. Im Übrigen ist er ziemlich indifferenter Natur: er besitzt weder sauren, noch basischen Charakter, liess sich nicht reduzieren und verhält sich gegen milde Oxydationsmittel, wie Cupri- und Mercuriacetat vollkommen passiv.

Die nächstliegende Aufgabe bestand nun darin, diesen Hydroxylaminkörper aus den Komponenten direkt darzustellen.

Die Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Phenylhydroxylamin wurde nun in Äther, Methyl- und Äthylalkohol versucht, wobei stets dasselbe Produkt erhalten wurde. Es schmolz in reinem Zustand bei 158°; die Mischprobe mit dem Hydroxylaminkörper vom Sm. 166° ergab eine starke Schmelzpunktsdepression. Nach dem Analysenbefund hatte aber die neue Substanz die gleiche chemische Zusammensetzung wie der bereits bekannte Hydroxylaminkörper. Das β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin existiert demnach in zwei isomeren Formen.

Die Isomerie des β-(α-Benzoyl)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.

Zur Beurteilung dieses Isomeriefalles kamen folgende Punkte in Erwägung:

1. Möglichkeit einer Strukturisomerie.

Nicht unwahrscheinlich schien die Wanderung des am Stickstoff stehenden Hydroxyls in die para-Stellung des benachbarten Benzol-

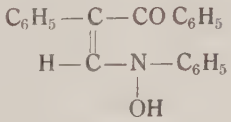
kerns nach Art der bekannten Aminophenolumlagerung des β-Phenylhydroxylamins:

Durch Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit p-Aminophenol wurde aber ein zitronengelber Körper vom Sm. 200° erhalten, der mit keinem der beiden Isomeren identisch sein konnte. Während das p-Aminophenolderivat in kalter Natronlauge leicht löslich ist und durch Ansäuren der Alkalilösungen wieder unverändert ausfällt, verhalten sich die beiden Hydroxylaminkörper, auch unter sich, gegen Alkali total verschieden. Auf alle Fälle ist keiner von Beiden in kalter Natronlauge löslich, wie es von einem Phenolderivat mit nichtsubstituierter OH-Gruppe zu erwarten wäre. Über die Spaltung des einen Hydroxylaminkörpers mit Alkali ist bereits berichtet worden; das Verhalten des isomeren Körpers bildet den Gegenstand eines besonderen Kapitels.

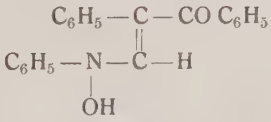
2. Reaktion des isomeren Körpers vom Sm. 158° gegen Säure.

Durch einstündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Körpers vom Sm. 158° mit wenig verdünnter Schwefelsäure konnte er leicht in den isomeren Körper übergeführt werden. Durch diese Tatsache ist die Möglichkeit, dass die beiden Körper stereoisomer, und zwar cis-transisomer, sind, erheblich gewachsen; alle noch folgenden Untersuchungen, speziell das Verhalten der beiden Verbindungen gegen Alkali haben diese Ansicht bedeutend bestärkt.

Der Körper, welcher durch direkte Synthese entsteht (Sm. 158°), ist die labilere Form, was schon durch das Verhalten gegen Säure dokumentiert wird; dieser Körper dürfte deshalb als cis-Form anzusprechen sein.



cis-Form
Sm. 158°

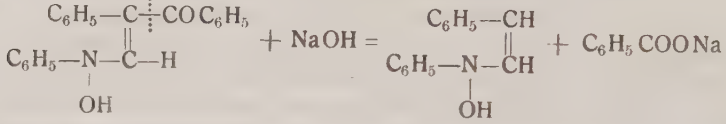


trans-Form
Sm. 166°

3. Verhalten der beiden Isomeren gegen Alkali.

Eine eindrückliche Festigung der Annahme eines cis-trans-Isomeriefalles erwächst aus dem total verschiedenen Verhalten der beiden Körper gegen Alkali.

Wie bereits dargetan wurde, spaltet die trans-Form leicht Benzoësäure ab, wobei sie in β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin übergeht. Die Bezeichnung des Körpers vom Sm. 166° als trans-Form macht diese Reaktion leicht verständlich: die „isoliert" stehende Benzoyl-Gruppe ist leicht angreifbar geworden.



Viel komplizierter gestaltet sich die Erklärung der Alkalieinwirkung auf die cis-Form. Schon beim blossen Verreiben, vollständiger beim Erwärmen mit Natronlauge wandelt sich die cis-Form in einen leicht kristallisierbaren, farblosen Körper vom Sm. 180°, um. Bei dieser Reaktion wird ebenfalls Benzoësäure abgespalten und zwar, wie festgestellt wurde, auf 1 Mol Hydroxylaminkörper zirka 1 Mol Benzoësäure.

Untersuchung des Körpers vom Sm. 180°.

Der Körper entsteht, wie bereits erwähnt, durch Einwirkung von Alkali auf die cis-Form des Hydroxylaminkörpers; er konnte aber noch auf einfachere Weise erhalten werden. Verreibt man nämlich Oxymethylendesoxybenzoin mit Phenylhydroxylamin und bringt durch leichtes Erwärmen die beiden Substanzen zur Reaktion, so entsteht er unter starker Wärmeentwicklung neben dem einen der beiden Isomeren (Sm. 158°) in mehr oder weniger grosser Menge, je nach Dauer und Höhe der Erwärmung. Auch bei diesem Versuche wurde die abgespaltene Benzoësäure bestimmt; sie betrug 36% der angewendeten Menge Oxymethylendesoxybenzoin. Zu ungefähr $^1/_3$ war also der neue Körper entstanden, während $^2/_3$ des Hydroxylaminkörpers unangegriffen blieben.

Aus den Analysendaten liess sich für diese Verbindung folgende empirische Formel berechnen: $C_{29}H_{21}ON_2$. Molekulargewichtsbestimmungen bestätigten diese Molekelgrösse. Da auch dieser Körper unter Benzoësäureabspaltung aus einem Hydroxylaminkörper entstanden war, lag es nahe, ihn zwecks Aufklärung seiner Struktur mit dem andern Alkali-Spaltkörper in Parallele zu setzen. Ein Vergleich mit der Formel des β-Phenylvinyl-β-phenyl hydroxylamins: $C_{14}H_{13}ON$ lässt erkennen, dass die neue Substanz ein nahezu doppelt so grosses Molekül besitzt.

$$2(C_{14}H_{13}ON) = C_{28}H_{26}O_2N_2$$

Der Unterschied in den beiden Formeln besteht, abgesehen von der kleinen Differenz in der Kohlenstoffanzahl, in einem Minus von einem Mol H_2O:

$$C_{28}H_{26}O_2N_2 - H_2O = C_{28}H_{24}ON_2$$

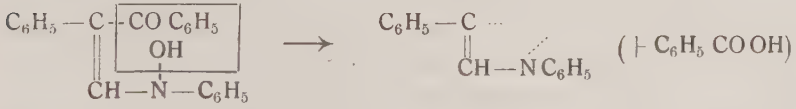
Das Reaktionsschema zeigt demnach folgendes Bild:

$$2C_{21}H_{17}O_2N + H_2O = C_{28}H_{24}ON_2 + 2C_6H_5 \cdot CO\,OH$$

resp.

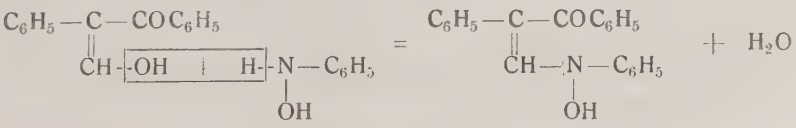
$$2C_{21}H_{17}O_2N + 2NaOH = C_{28}H_{24}ON_2 + 2C_6H_5 \cdot CO\,ONa + H_2O$$

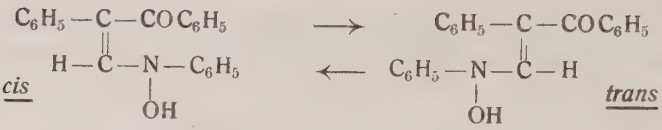
Eine einigermassen befriedigende Reaktionserklärung konnte nur unter der Annahme gemacht werden, dass primär eine teilweise Umlagerung in die trans-Form erfolge. Dann setzt bei beiden Formen die Benzoësäureabspaltung ein, die bei beiden Formen verschieden verläuft. Die trans-Form wird, wie bereits erwähnt, zu $C_6H_5-CH=CH-N(OH)-C_6H_5$ verseift, wobei im einen Falle (Alkalispaltung) die zugesetzte Natronlauge, im andern Falle das bei der Kondensation (von Oxymethylendesoxybenzoin mit Phenylhydroxylamin) entstandene Wasser verseifend wirkt, denn zweifellos ist die Gruppe $C_6H_5 \cdot CO-$ nur sehr wenig fest mit der Kette: $C_6H_5-C(=)CH-$ verbunden (siehe Seite 7). Bei der cis-Form muss eine intramolekulare $C_6H_5 \cdot COOH$ — Abspaltung angenommen werden:

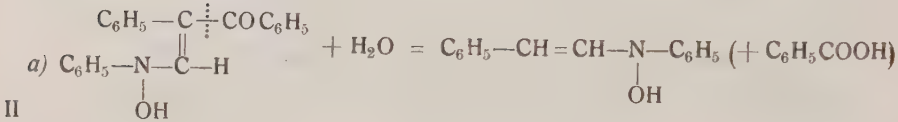


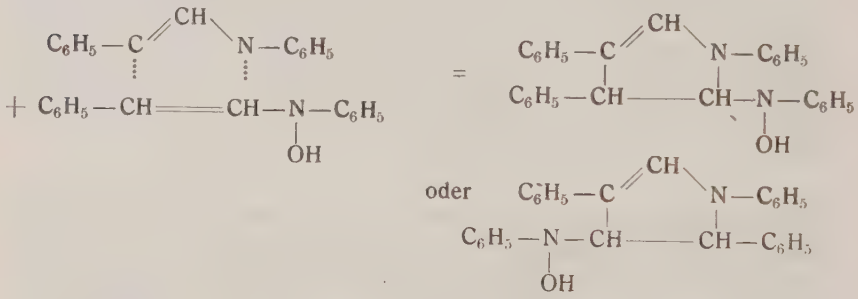
Dabei entsteht ein hypothetisches, zwei freie Valenzen tragendes Zwischenprodukt, das sich in dritter Stufe an die Doppelbindung des gleichzeitig entstandenen β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins anlagert, womit die Bildung des neuen Körpers zustande gekommen ist.

Unter Berücksichtigung aller Stufen ergibt sich demnach folgendes Bild der Reaktion:



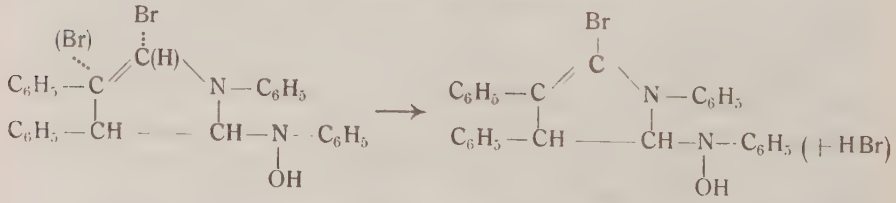
I 

II 

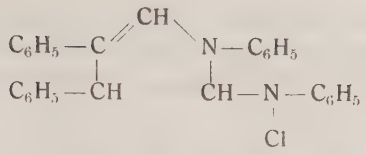
III 

Wie stimmen die Eigenschaften des Körpers vom Sm. 180° mit seiner Formulierung als Triphenyl-β-β'-phenylhydroxylamin-$\triangle^2$-pyrrolin überein?

Der Körper besitzt anscheinend schwach basische Eigenschaften. Er gibt ein gelbes Pikrat von der Formel $C_{28}H_{24}ON_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. In Chloroformlösung nimmt er Brom auf unter Bildung eines Monobromids, wobei zuerst ein Dibromid entstand, das später Bromwasserstoff abspaltete:

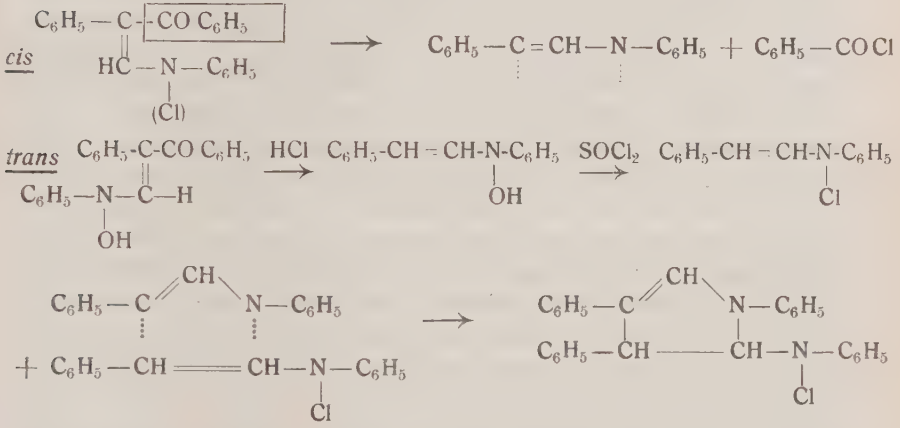


Zum Nachweis der OH-Gruppe wurde die Einwirkung von Thionylchlorid untersucht: tatsächlich konnte ein chlorhaltiger Körper erhalten werden, dessen Analyse mit seiner Formulierung als



gut übereinstimmte.

Interessanterweise konnte das gleiche Chlorid auch bei der Reaktion von Thionylchlorid mit dem cis-Hydroxylaminkörper erhalten werden; es wurde sogar zuerst auf diesem Wege gefunden. Es scheint dabei ein ähnlicher Vorgang stattzufinden, wie bei der Bildung seines Stammkörpers, nur dass an Stelle der Abspaltung von $C_6H_5 \cdot COOH$ eine solche von $C_6H_5\text{-}COCl$ anzunehmen ist.



Bei der Aufarbeitung des aus Thionylchlorid plus cis-Form erhaltenen Reaktionsprodukts konnte Benzoylchlorid mit Leichtigkeit am Geruch konstatiert werden.

Ein Versuch, den Körper vom Sm. 180° mit Kupferazetat zu oxydieren, gelang nicht; ebensowenig konnte mit salpetriger Säure eine Einwirkung auf den Körper nachgewiesen werden. Die Fichtenspanreaktion blieb ebenfalls aus. Keines der Versuchsresultate widerspricht jedoch der angenommenen Formulierung.

Anscheinend wird der sonst ziemlich reaktionsfähige Charakter des stark basischen Pyrrolinkerns durch die Beladung mit Phenylgruppen stark herabgedrückt. Beispiele von mehrfach phenylierten Pyrrolinen scheinen in der Literatur noch nicht bekannt zu sein, sodass Vergleiche nicht angestellt werden können.

Die bereits mehrfach erwähnte grössere Reaktionsfähigkeit der cis-Form gegenüber der trans-Form kommt noch verschiedentlich zum Ausdruck. So konnte von der cis-Form bei der Behandlung mit Dimethylsulfat ein Methylderivat erhalten werden, während die trans-Form mit dem gleichen Methylierungsmittel nicht reagierte. Es läge hier demnach ein Fall von „sterischer Hinderung“ vor.

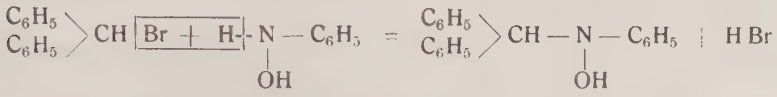
Von Interesse bleibt noch die Frage, ob der Azetylkörper als Derivat der cis- oder der trans-Form anzusprechen sei. Die fast gleich hoch liegenden Schmelzpunkte des Azetylderivats und des cis-Hydroxylaminkörpers lassen eher auf einen Abkömmling der trans-Form schliessen. Versuche, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die trans-Form einen Azetylkörper zu synthetisieren, blieben erfolglos. Die Bildung des Azetylkörpers in Eisessig, also einem sauren Mittel, lässt vermuten, dass schon bei der Bildung Umlagerung in die trans-Form stattfinde, wenn nicht schon das verwendete Oxymethylendesoxybenzoin in dieser Form vorliegt. Entscheidend für die Lösung der Frage scheint mir aber der Verlauf der Alkalieinwirkung auf den Azetylkörper zu sein. Als Derivat der cis-Form wäre die Bildung des Pyrrolinderivats sehr wahrscheinlich; tatsächlich wird aber β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin erhalten, also das gleiche Spaltprodukt wie bei der analogen Behandlung der trans-Form. Der Azetylkörper darf also mit einiger Sicherheit als Derivat der trans-Form betrachtet werden.

II

β-Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin.

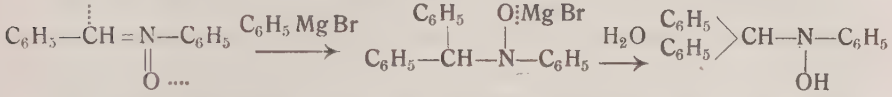
Um ein zweites Beispiel für das Verhalten von Phenylhydroxylamin gegenüber reaktionsfähigen OH-Gruppen zu bringen, untersuchte ich die Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf Diphenylcarbinol $C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_6H_5$. Aber in diesem Falle war eine Reaktion nicht zu erreichen, das Hydroxyl ist hier noch zu fest gebunden. Um aber das zu erwartende Phenylhydroxylaminderivat dennoch kennen zu lernen, benützte ich als Ausgangsmaterial Diphenylbrommethan. Die Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf Diphenylbrommethan erwies sich hingegen als sehr heftig. Durch das Abstumpfen des entstehenden Bromwasserstoffs konnte

sie jedoch leicht gemildert werden. Am günstigsten erwies sich kristallisiertes Natriumazetat. Ich erhielt somit einen Körper von der Formel $(C_6H_5)_2CH-N(OH)-C_6H_5$



Bei der Durchsicht der Literatur wurde ich auf einen Körper aufmerksam gemacht, den *Angeli, Alessandri* und *Aiazzi-Mancini* [1]) auf ganz anderem Wege erhalten hatten.

Die genannten Autoren hatten durch Einwirkung von Organometallen auf N-Phenyläther von Aldoximen ebenfalls Phenylhydroxylaminderivate erhalten, zum Beispiel:



Diese Forscher geben also dieser Substanz die gleiche Konstitutionsformel, wie sie die von mir dargestellte besitzt; in der Tat stimmen die Eigenschaften beider Substanzen so genau überein, dass an ihrer Gleichheit nicht zu zweifeln ist.

Der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Körpers stimmt mit dem von Angeli angegebenen gut überein (125° statt 127°). Ebenso verhält es sich mit den Löslichkeitsangaben. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen fast theoretischen Wert, sodass ohne Zweifel derselbe Körper enstanden war. Damit ist erst die von Angeli und seinen Mitarbeitern gegebene Konstitutionsformel sicher bewiesen.

Nun wurde das Verhalten des Körpers gegen wässrige Alkalilösungen untersucht. Weder in der Kälte, noch beim Kochen trat Lösung ein. Dieses Resultat schien im ersten Moment überraschend, um so mehr, als die Gegenwart von drei Phenylgruppen eher eine Verstärkung als ein Fehlen des sauren Charakters hätte erwarten lassen.

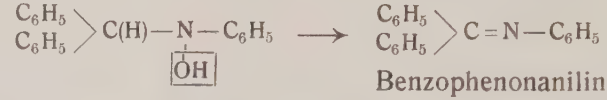
Es wurde deshalb dem Gedanken Raum gegeben, dass trotz aller übereinstimmenden Daten ein anderes Produkt als der Angeli'sche Körper entstanden sei. Nichtausgeschlossen schien

---

[1]) *A. Angeli, L. Alessandri* und *M. Aiazzi-Mancini*, Atti. Accad. dei Lincëi Roma (5) 20, 546, (C. 1911, II 606). Ferner *L. Alessandri*, C. 1921 III, 536.

die Möglichkeit einer Wasserabspaltung. *A. Pappas* [1]) hatte bei der Einwirkung von Phenylhydroxylamin auf Triphenylbrommethan Triphenylcarbinol erhalten. Das Phenylhydroxylamin hatte hier also bloss HBr-abspaltend gewirkt.

In meinem Falle müsste die Wasserabspaltung folgendermassen verlaufen:



Benzophenonanilin

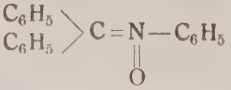
Eine Mischprobe mit diesem, bei 115—116° schmelzenden Körper [2]), ergab jedoch eine Schmelzpunktsdepression von 15—20°, sodass die beiden Körper nicht identisch sein konnten.

Bei den meisten, bis dahin untersuchten Derivaten des Phenylhydroxylamins sind bei Ferrichloridzusatz zur alkoholischen Lösung intensive Färbungen beobachtet worden. Diphenylmethylphenylhydroxylamin gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid intensive, aber rasch aufhellende Rotfärbung. Ähnlich verhält sich das schon mehrfach zitierte Methylencampher-phenylhydroxylamin. Ob das Verschwinden der Färbung auf eintretender Oxydation beruht, wofür eine gewisse Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Wie bereits erwähnt, ist der Körper in Alkali unlöslich. Aber auch verschiedene Alkylierungs-und Benzoylierungsversuche blieben ohne Erfolg. Chlorierungsmittel, wie Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid wirkten heftig ein, ergaben jedoch keine homogenen Produkte.

Aus allen Versuchsergebnissen lässt sich schliessen, dass dem β-Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin keine Säurenatur zugeschrieben werden kann.

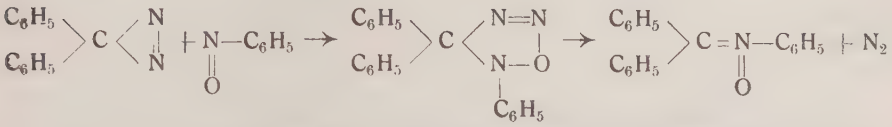
Diphenylmethyl-N-phenylnitron.

Wie durch *Angeli* und Mitarbeiter festgestellt wurde, geht das β-Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin beim Behandeln mit milden Oxydationsmitteln, wie Quecksilberoxyd oder Luftsauerstoff, in einen gelben, bei 214° schmelzenden Körper über, dem sie die Formel  erteilen.

[1]) *A. Pappas*, Diss. Basel (1922).
[2]) *M. Pauly*, A. *187*, 199 (1877).

Zu demselben Körper führt auch, wie ich festgestellt habe, die Behandlung mit Kupferazetat in alkoholischer Lösung.

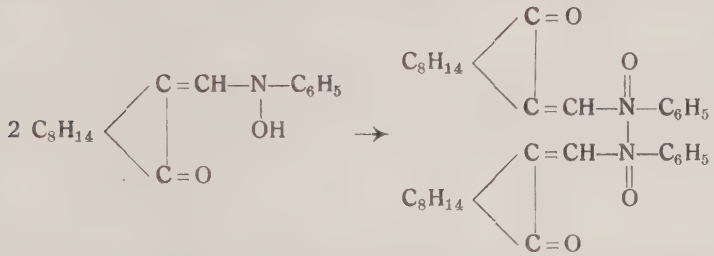
Durch *Staudinger* und *Miescher* [1]) wurde endlich der gleiche Körper bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Diphenyldiazomethan erhalten.



Die von mir gefundene Darstellungsweise dieses Körpers ist jedenfalls die einfachste und bequemste.

Die obige Formel als Ausdruck für diese Verbindung bedurfte näherer Begründung.

Methylencampher-phenylhydroxylamin gibt, wie *W. Diehl* [2]) gefunden hat, ein Oxydationsprodukt von doppelter Molekelgrösse, für welches untenstehende Formel angenommen werden darf:



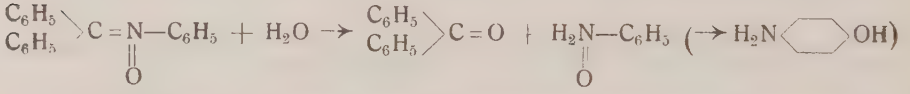
Auffallend war die Tatsache, dass beide Oxydationsprodukte um zirka 100° höher schmelzen als ihre ursprünglichen Phenylhydroxylaminkörper.

Als Stütze für die oben angegebene, monomolekulare Formel kann die von *Angeli* und Mitarbeitern erwähnte Eigenschaft des Oxydationsproduktes gelten, durch weitere Oxydation in Benzophenon und Nitrosobenzol gespalten zu werden. Auch die Reduktion des Körpers war durch *Angeli* vorgenommen worden. Durch Behandeln mit Aluminiumamalgam wurde $(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5$ erhalten, also die Endstufe der Reaktion erreicht. *L. Alessandri* [3]) reduzierte mit Zink plus Salmiak, wobei eine Verbindung $C_{38}\ H_{32}\ N_2$ erhalten wurde, welche als Additionsprodukt von je 1 Mol Benzophenonanilid und 1 Mol Diphenylmethyl-phenylhydroxylamin anzusehen ist.

---

[1]) *H. Staudinger* und *K. Miescher*, Helv. 2, 554 (1919).
[2]) *W. Diehl*, Diss. Basel (1922).
[3]) *L. Alessandri*, Gazz. ch. ital. *51*, I 75-89 (C. 1921, III 536).

Das Verhalten des Körpers gegen verdünnte Schwefelsäure ist von *Staudinger* und *Miescher* [1]) untersucht worden: die beobachtete Spaltung in Benzophenon und Phenylhydroxylamin, resp. in dessen Umlagerungsprodukt p-Amidophenol, entspricht vollkommen der für den Körper aufgestellten Nitronformel.



Die Frage, ob mono- oder bimolekular, konnte nur durch eine Molekulargewichtsbestimmung sicher entschieden werden. Sie war von *Angeli* und Mitarbeitern infolge der geringen Löslichkeit des Körpers nicht ausgeführt worden. Das Nitron ist jedoch sowohl in Eisessig, wie auch in geschmolzenem Naphtalin zu dem genannten Zweck genügend löslich. In beiden Lösungsmitteln erhielt ich nach der Gefrierpunktsmethode übereinstimmende, genügend brauchbare Werte, um die einfache Molekelgrösse bestätigen zu können. Auch die von *Staudinger* und *Miescher* durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung (nach der Siedepunktsmethode) ergab Werte, welche die monomolekulare Formel verlangten.

Die Wertung des experimentellen Materials über diesen Körper lässt demnach kaum noch Zweifel an seiner Formulierung als Diphenylmethyl-N-phenylnitron zu.

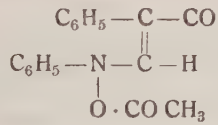
[1]) loc. cit.

Experimenteller Teil.

I

β-(α-Benzoyl)phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.

Azetylderivat des trans-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.



9 gr Oxymethylendesoxybenzoin [1]) werden mit 30—40 cm^3 Eisessig überschichtet und portionenweise mit 4,4 gr frischbereitetem Phenylhydroxylamin versetzt. Man hält das Reaktionsgemisch andauernd in Bewegung, wobei das Oxymethylendesoxybenzoin allmählich mit gelber Farbe in Lösung geht. Währenddem die Farbe zusehends in ein dunkles Gelbbraun umschlägt, findet starke Erwärmung statt. Man erwärmt zum Schluss noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und verdünnt dann mit Wasser bis zur beginnenden Ölabscheidung, die man durch Zusatz von wenig Alkohol gerade wieder in Lösung bringt. Hierauf lässt man unter Reiben, eventuell Impfen, die Lösung erkalten.

Nach dem Stehen über Nacht ist meistens die Hauptmenge des gebildeten Azetylkörpers auskristallisiert. Man nutscht das gelbliche Rohprodukt ab und wäscht zur Entfernung von unverändertem Oxymethylendesoxybenzoin mit verdünnter Natronlauge nach. Nachdem man durch Waschen mit verdünntem Alkohol die zurückgebliebene Natronlauge entfernt hat, trocknet man das Produkt. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heissem Benzol erhält

[1]) Die Darstellung des Oxymethylendesoxybenzoins erfolgte nach *Wislicenus* und *Ruthing* (loc. cit.), die Vorschrift bedurfte keiner Abänderung. Es ist zu empfehlen, das Desoxybenzoin vor der Verwendung durch Vakuumdestillation zu reinigen; es ist in diesem Zustande viel besser zu pulverisieren.

man schwach gelbliche, verfilzte Nadeln, die durch Waschen mit Äther schneeweiss werden. Das reine Produkt schmilzt bei 157—158°.

Die Ausbeute beträgt 50—60 % an verwendetem Oxymethylendesoxybenzoin.

Der Azetylkörper ist in Äther, Alkohol und kaltem Benzol schwer löslich; in Aceton, Chloroform, Eisessig und heissem Benzol löst er sich leicht.

0.2779 gr gaben 0.7880 gr. CO_2 und 0.1356 gr H_2O
0.1110 gr „ 4.1 cm^3 N_2 (25°, 715 mm)
0.3225 gr „ 11.3 cm^3 N_2 (22°, 740 mm)
$C_{23}H_{19}O_3N$ ber. C 77.28 H 5.36 N 3.92
gef. 77.35 5.44 3.85, 3.84

β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.

$$C_6H_5 - CH = CH - N(OH) - C_6H_5$$

a) Spaltung des Azetylkörpers.

4,5 gr Substanz werden in wenig Alkohol erwärmt, wobei teilweise Lösung eintritt und mit 4 cm^3 konzentrierter, wässriger Natronlauge versetzt. Beim Umrühren verschwinden die ungelösten Anteile. Die Lösung färbt sich orange. Dann erhitzt man das Reaktionsgemisch im offenen Gefäss während eine Stunde zum Sieden. Mit der zunehmenden Verflüchtigung des Alkohols scheiden sich Oeltropfen aus, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln. Zugleich verschwindet die Färbung wieder, während die Lösung einen süsslichen Geruch ausströmt.

Nach dem Abkühlen unter dem Wasserhahn erstarrt das Oel ziemlich rasch zu einen dicken Brei. Man verdünnt mit etwas Wasser, filtriert ab und wäscht mit wenig verdünntem Alkohol nach. Aus heissem Alkohol kristallisiert die Verbindung in schönen, farblosen Täfelchen, welche nach 2—3maligem Umkristallisieren bei 119—120° schmelzen. Aus den Mutterlaugen kristallisieren beim Stehenlassen noch geringe Mengen des Körpers aus.

Ausbeute: 2,1 gr.

0.1969 gr gaben 0.5729 gr CO_2 und 0.1047 gr H_2O
0.2248 gr „ 13,1 cm^3 N_2 (11°, 740 mm)
$C_{14}H_{13}ON$ ber. C 79.59 H 6 20 N 6.63
gef. 79.40 5.95 6.73

Aus einem vom Reaktionsprodukt getrennten Filtrat schieden sich beim Ansäuren ca. 1,5 gr eines flockigen Körpers aus, der durch

seine Alkalilöslichkeit, Fähigkeit zur Sublimation und durch die Mischprobe als Benzoësäure identifiziert werden konnte.

b) Spaltung des trans-β-(α-Benzoyl)-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.

Die Ausführung dieser Reaktion erfolgt gleich wie die Spaltung des Azetylkörpers.

Man löst 3 gr Hydroxylaminverbindung in 20 cm³ Alkohol, fügt 2—3 cm³ konzentrierte Natronlauge zu und erwärmt. Es bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, die obere ist gelbgefärbt, während die untere oft zu einem festen Bodenkörper erstarrt, der durch Wasserzutropfen und Umrühren wieder in Lösung gebracht wird. Man lässt die Lösung ungefähr während einer Stunde kochen und verarbeitet dann das Reaktionsgemisch gleich wie im vorigen Versuch.

Ausbeute: 2 gr β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.

Sowohl die Mischprobe aus den auf beide Arten dargestellten β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylaminen, als auch diejenige aus dem von *Grünholz* [1]) dargestellten Produkt mit meinem Spaltprodukt aus dem Azetylkörper zeigten keine Schmelzpunktsdepression.

Brom-β-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.

$$C_6H_5-CBr=CH-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5 \quad \text{oder} \quad C_6H_5-CH=CBr-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{N}}-C_6H_5$$

2 gr β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin werden in 20 cm³ Eisessig gelöst und unter Umschütteln 1,6 gr Brom, die mit einigen cm³ Eisessig verdünnt werden, tropfenweise zugefügt. Das Brom wird absorbiert, die Lösung färbt sich allmählich rotbraun. Am Ende der Reaktion, die unter schwacher Erwärmung vor sich geht, beginnt die Lösung zu rauchen. Man erwärmt kurz auf dem Wasserbad, kühlt dann ab und lässt unter Umrühren und Reiben Wasser zutropfen. Sofort beginnt das Bromid in gutkristalliner Beschaffenheit auszufallen; es kann durch Wasser fast völlig aus der Lösung verdrängt werden. Man filtriert ab und wäscht mit Wasser aus, wobei ein schneeweisses Rohprodukt erhalten wird (Sm 175—178°).

Ausbeute: 2,5 gr.

Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; durch Umkristallisieren aus heissem Alkohol oder Eisessig erhält man beim Erkalten farblose, sternförmig gruppierte Nadeln. Ihr Sm liegt bei 180°.

[1]) loc. cit.

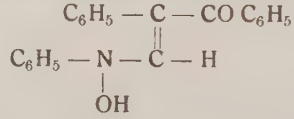
Grünholz erhielt durch Bromieren des von ihm dargestellten β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins in Chloroformlösung ebenfalls das bei 180° schmelzende Bromid.

Mischprobe: Bromid *(Grünholz)* 180°
„ *(Wittwer)* 180°
Mischprobe 180°

0.3374 gr gaben 15.1 cm³ N_2 (24°, 735 mm)
0.1620 gr „ 0.1028 gr Ag Br
0.1230 gr „ 0.0796 gr Ag Br

$C_{14}H_{12}ONBr$ ber. N 4.83 Br 27.55
gef. 4.82 27.00, 27.54 [1])

trans-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.



a) Verseifung der Azetylverbindung.

In einen Kölbchen werden 2 gr Azetylkörper mit 20—30 cm³ Alkohol übergossen, die Mischung wird mit einigen cm³ verdünnter Schwefelsäure versetzt und unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der feste Körper geht mit schwach gelber Farbe in Lösung; nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der feinen Nädelchen der trans-Form. Nach einstündigem Kochen lässt man erkalten, nutscht ab und wäscht die schwach gelb gefärbten Kristalle mit verdünntem Alkohol aus. Die Mutterlauge riecht meist deutlich nach dem gebildeten Essigsäureester.

Man kristallisiert die Verbindung aus heissem Eisessig unter Wasserzusatz um, worauf sie in farblosen Nädelchen vom Sm 166° erhalten wird.

In kaltem Alkohol ist der Körper etwas löslich, in Aether merkbar erst beim Erwärmen. Leicht löslich ist das Produkt in Chloroform und Aceton.

b) Umlagerung des
cis-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.

Man verreibt 1 gr des alkoholischen Kondensationsproduktes in 20—30 cm³ Alkohol, fügt 3—4 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und kocht während einer Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss. Es entsteht eine gelbliche Lösung. Durch

[1]) Die zweite Brombestimmurg stammt von *Grünholz*.

Verdünnen mit Wasser kristallisiert das Rohprodukt der trans-Form aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig in farblosen, büscheligen Nädelchen vom Sm 166° vorliegt.

Ausbeute: 0.5—0.6 gr.

Mischprobe:

Verseifungsprodukt der Azetylverbindung	Sm 166°
Umlagerungsprodukt der cis-Form	166°
Mischprobe	166°

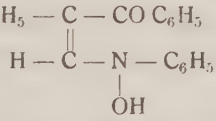
0.1996 gr gaben 0.5850 gr CO_2 und 0.0961 gr H_2O
0.2084 gr „ 8,3 cm³ N_2 (14°, 739 mm)
0.1141 gr „ 5,1 cm³ N_2 (24°, 713 mm)

$C_{21}H_{17}O_2N$	ber.	C 79.97	H 5.44	N 4.44
	gef.	79.95	5.39	4.53, 4.67

In kalter Natronlauge ist der Körper unlöslich, beim Erwärmen erfolgt Spaltung (siehe Seite 21). In verdünnten Mineralsäuren ist der Körper ebenfalls unlöslich.

Oxydationsversuche mit Cupri- und Mercuriazetat in methylalkoholischer Lösung verliefen vollkommen negativ. Bei Versuchen, den Körper mit Zink und Essigsäure zu reduzieren, wurde stets das unveränderte Material zurückgewonnen.

cis-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.



Bei der Darstellung dieses Körpers, die durch Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Phenylhydroxylamin in Aether, Methyl- oder Aethylalkohol oder ohne Lösungsmittel erfolgen kann, zeigen sich gewisse Schwierigkeiten. Die eine besteht in der Leichtlöslichkeit des entstehenden Körpers. Er kann aus der Mutterlauge nur durch Zusatz von Wasser oder Aether gewonnen werden, wobei aber anderseits die Gefahr der Schmierenbildung nicht gering ist. Eine andere Schwierigkeit liegt darin, dass die Reaktion erst bei etwas erhöhter Temperatur (cirka 50°) eintritt, dann aber leicht zu energisch verlaufen kann. Findet aber zu starke Erwärmung (von aussen oder durch die Reaktion) statt, so wird immer ein Teil des Kondensationsproduktes in den Körper vom Sm 180° (siehe Seite 11) umgewandelt. Diese Gefahr ist natürlich am grössten bei der Synthese ohne Lösungsmittel, bei der durch die plötzlich frei werdende Wärmemenge nicht nur eine relativ reichliche Bildung des Pyrrolinderivates, sondern

auch eine ziemlich starke Zersetzung unter Schmierenbildung eintritt. Die folgende Vorschrift erwies sich unter Berücksichtigung des Gesagten als zweckmässigste:

10 gr Oxymethylendesoxybenzoin werden in einem Becherglas mit 40 cm^3 Alkohol auf zirka 50° erwärmt und dann unter stetem Rühren nach und nach mit kleinen Mengen frisch dargestelltem Phenylhydroxylamin, im ganzen 5 gr, versetzt. Das Phenylhydroxylamin geht rasch in Lösung; unter zunehmender Erwärmung und Gelbfärbung verschwindet auch das Oxymethylendesoxybenzoin. Man stellt den Becher auf ein angeheiztes Wasserbad und erwärmt noch kurze Zeit (1—2 Minuten). Dann kühlt man rasch ab und versetzt die Lösung mit Wasser, bis eine beim Umschütteln gerade noch verschwindende Trübung erreicht ist. Ist die Reaktion normal verlaufen, so beginnt nun der Körper in gelblichen, voluminösen Flocken auszukristallisieren. Durch Reiben und Animpfen wird die Kristallisation beschleunigt. Oft sind die Kristalle stark mit Schmieren durchsetzt, durch geringe Alkoholzusätze bringt man diese in Lösung.

Nach mehrstündigem Stehen wird das Rohprodukt abgesogen, mit etwas Alkohol und hierauf mit Aether ausgewaschen, wobei die schmutzig gelbe Farbe aufhellt. Aus dem Filtrat können oft noch ziemliche Mengen des Körpers gewonnen werden.

Die Ausbeute ist bei dieser Reaktion sehr verschieden; im Maximum wurden 57% der berechneten Menge erhalten.

Man kristallisiert den Körper aus heissem, verdünntem Alkohol oder aus Benzol um, wobei er in farblosen, bei 158° schmelzenden Flocken erhalten wird.

0.1748 gr gaben 0.5114 gr CO_2 und 0.0825 gr H_2O
0.0894 gr „ 3.5 cm^3 N_2 (27°, 715 mm)

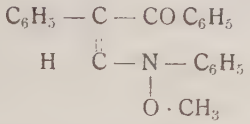
$C_{21}H_{17}O_2N$	ber.	C 79.97	H 5.44	N 4.44
	gef.	79.82	5.28	4.04

Bei mehreren N_2-Analysen wurden zu niedrige Werte erhalten; die Substanz verbrennt anscheinend nur mit Bleichromat vollständig.

Das cis-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin ist in Aether, Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform leicht löslich; in Alkohol erst beim Erwärmen. In kalter Natronlauge ist die Substanz unlöslich, sie geht aber schon bei Gegenwart von wenig Alkali in den Körper vom Sm 180° über (siehe Seite 26). In alkoholischer Lösung wird der Körper durch wenig Schwefelsäure in sein Isomeres umgewandelt (siehe Seite 22). Milde

Oxydationsmittel, wie Cupri- und Mercuriazetat, wirkten nicht ein. Die mit Dimethylsulfat und Thionylchlorid erhaltenen Verbindungen sind weiter unten beschrieben.

Methyläther des cis-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.



Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf den Hydroxylaminkörper entsteht ausser dem Methylkörper infolge Nebenwirkung des Alkalis das Pyrrolinderivat als Nebenprodukt. Die beiden Körper sind aber durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol leicht trennbar.

2,5 gr des cis-Hydroxylaminkörpers werden verrieben, sodann mit verdünntem Alkohol und einigen cm^3 Natronlauge übergossen, wobei die Mischung sich gelb färbt. Unter gutem Schütteln wird nun das 3—4 fache der berechneten Menge Dimethylsulfat zugetropft, wobei unter Erwärmung der feste Körper gelb und teigig wird.

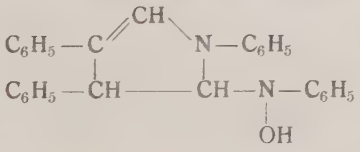
In der erkalteten Lösung sind neben dem gelblichen Reaktionsprodukt farblose Flocken sichtbar. Man löst die abfiltrierten Kristalle in heissem (aber nicht siedendem) Alkohol und dekantiert von den sofort ausfallenden, farblosen Kristallen ab. Aus dem Filtrat scheidet sich der Methyläther in gelblichen, feinen Nadeln vom Sm 134-135° ab.

Die farblosen Rückstände werden aus viel siedendem Alkohol umkristallisiert, worauf sie alle Eigenschaften des Alkalispaltungskörpers aufweisen (Sm 180°).

	0.2040 gr gaben	7,66 cm^3 N_2	(13°, 736 mm)
$C_{22}H_{19}O_2N$	ber.	N 4.26	
	gef.	4.28	

Der Methyläther ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Triphenyl-β,β'-phenylhydroxylamin-$\triangle^2$-pyrrolin.



a) Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Phenylhydroxylamin ohne Lösungsmittel.

Man mischt im Mörser molekulare Mengen der beiden Körper durch gutes Zusammenreiben, bringt das gelbe Pulver in ein weites Ringensglas und erhitzt auf dem Wasserbade, bis das Gemisch zu schmelzen beginnt. Nachdem alles zu einem gelben Öl zusammengeschmolzen ist, erfolgt unter knisterndem Geräusch eine heftige Reaktion. Die Schmelze bräunt sich, es entweichen „basisch" riechende Dämpfe, während an den Gefässwänden sich viel Wasser kondensiert.

Man nimmt die Schmelze mit Äther auf und giesst die Ätherlösung in eine Kristallisierschale. Nach kurzer Zeit kristallisiert der neue Körper aus. Aus dem Filtrat können meist kleine Mengen des cis-Hydroxylaminkörpers isoliert werden.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol ist das Pyrrolinderivat rein. Es besteht aus farblosen Schüppchen oder Flocken, welche bei 180° schmelzen.

Schüttelt man die Ätherlösung mit Sodalösung durch, so können aus dieser beim Ansäuern wechselnde Mengen von Benzoësäure isoliert werden. Je höher die Reaktionstemparatur war, desto ausschliesslicher findet die Umwandlung des primär gebildeten Hydroxylaminkörpers in das Pyrrolinderivat statt (siehe theoret. Teil).

b) Einwirkung von Alkali auf cis-β-α-Benzoyl-phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.

Man löst das Hydroxylaminderivat in Alkohol und gibt einige cm³ konzentrierte Natronlauge hinzu. Sofort färbt sich die Lösung orange, bald darauf beginnen gelbe Flocken auszufallen. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbad und filtriert ab.

Aus heissem Alkohol oder Benzol umkristallisiert, schmilzt das in farblosen, feinen Flocken erhaltene Reaktionsprodukt bei 180°.

Im Filtrat lässt sich die gebildete Benzoësäure beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure leicht nachweisen. Bei einem mit 1,5 gr Hydroxylaminkörper ausgeführten Versuche konnten 0,4 gr Benzoësäure isoliert werden, was ca. 70 % der berechneten Menge entspricht.

0.1561 gr	gaben	0.4749 gr CO_2	und 0.0801 gr H_2O	
0.1357 gr	„	0.4137 gr CO_2	und 0.0694 gr H_2O	
0.2252 gr	„	14.5 cm³ N_2 (16°, 734 mm)		
[illegible] gr	„	11.4 cm³ N_2 (24°, 742 mm)		
$C_{28}H_{24}ON_2$	ber.	C 83.13	H 5.98	N 6.93
	gef.	82.99, 83.22	5.74, 5.72	7.21, 7.25

Molekulargewichtsbestimmung:

0.1763 gr, gelöst in 13.485 gr Eisessig, gaben eine Sm-Depression von 0,130°
0.0982 gr, gelöst in 13.375 gr Eisessig, gaben eine Sm-Depression von 0,079°

$C_{28}H_{24}ON_2$ ber. 404.35
gef. 391.2, 362.4

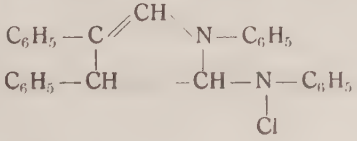
Der neue Körper ist in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich; in Alkohol löst er sich auch in der Hitze nur wenig. Weder in Alkali, noch in Säuren wurde Löslichkeit beobachtet. In alkoholischer Lösung kann das gelbe Pikrat erhalten werden. (Über die Reaktionen mit Brom und Thionylchlorid siehe Seite 28).

Kupferazetat bewirkte in alkoholischer Lösung keine Veränderung. Bei einem Versuche, in Eisessiglösung durch Zutropfen von Natriumnitritlösung ein Nitrosoderivat darzustellen, wurde nach dem Fällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol wieder der unveränderte Körper zurückerhalten.

Das Pikrat wird durch Vermischen der alkoholischen Lösung des Pyrrolinderivats mit alkoholischer Pikrinsäure erhalten. Es kristallisiert beim Anreiben in gelben Nädelchen aus. In allen Lösungsmitteln schwer löslich, ausgenommen in Chloroform, aus dem es durch Benzin als feines, citronengelbes Kristallpulver fällbar ist. Sm des umkristallisierten Produkts 215—216°

0.1485 gr gaben 14.68 cm³ N_2 (15°, 740 mm)
$C_{28}H_{24}ON_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ber. N 11.06
gef. 11.21

Triphenyl-β,β'-phenylchloramin-$\triangle^2$-pyrrolin.



a) Aus cis-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin und Thionylchlorid.

Man trägt 2 gr Hydroxylaminkörper allmählich in zirka 5 cm³ Thionylchlorid ein. Unter leichtem Aufzischen geht die Substanz mit rötlichgelber Farbe in Lösung. Es findet schwache Chlorwasserstoff-Entwicklung statt. Nach kurzem Erwärmen kühlt man ab und giesst die Lösung auf Eis. Das Öl sinkt zu Boden und zersetzt sich allmählich. Durch Eiszugeben kann die gegen Ende rasch verlaufende Reaktion gedämmt werden. Es hinter-

bleibt ein halbfester, gelbweisser Teig. Er wird in mehrmals gewechseltem Wasser gut zerdrückt und verrieben, bis er pulvrig geworden ist. Dann wird der Körper abfiltriert und einige Stunden im Exsiccator scharf abgesogen. Beim Öffnen des Exsiccators ist der Geruch nach Benzoylchlorid mit Sicherheit wahrnehmbar. Nun behandelt man das Pulver zweimal mit wenig Äther, um unveränderten Hydroxylaminkörper und die bei der Reaktion entstandenen Nebenprodukte herauszulösen. Dann gibt man, nach dem Abgiessen des Äthers, wenig Alkohol hinzu und verreibt das schmierig gewordene Produkt, worauf das Chlorid nach kurzer Lösungsdauer kristallin ausfällt. Man kristallisiert aus möglichst wenig siedendem Aceton um, wobei ein farbloses Pulver vom Sm 216° erhalten wird.

b) Aus Triphenyl-β, β'-phenylhydroxylamin-△²-pyrrolin und Thionylchlorid.

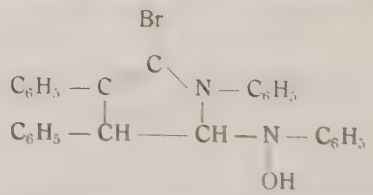
Der Pyrrolin-Hydroxylaminkörper wird in Thionylchlorid eingetragen, wobei er sich zuerst rot färbt und dann in Lösung geht. Man verarbeitet das Reaktionsprodukt auf gleiche Weise, wie im vorigen Versuch beschrieben wurde. Durch die Mischprobe erwiesen sich die nach den beiden Methoden dargestellten Chloride als identisch.

Der Körper ist in Äther und Alkohol wenig, in Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich.

0.1731 gr gaben 0.0600 gr Ag Cl
0.1384 gr „ 7.8 cm³ N_2 (16°, 750 mm)

$C_{28}H_{23}N_2Cl$ ber. Cl 8.43 N 6.66
gef. 8.58 6.45

Triphenyl-β, β'-phenylhydroxylamin-brom-△²-pyrrolin.



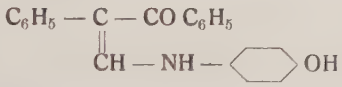
2 gr Pyrrolinkörper werden in Chloroform gelöst und allmählich mit 0,8 gr Brom (1 Mol) versetzt. Unter starker Erwärmung wird alles Brom verschluckt, wobei eine schwache HBr-Entwicklung beginnt. Durch Ätherzusatz zur erkalteten Lösung wird das Bromid leicht als orangefarbenes Pulver ausgefällt, das

noch viel HBr festhält. Bringt man dieses Rohprodukt in Alkohol, so verschwindet die Färbung, der Körper geht in Lösung, fällt aber ziemlich rasch als weisses Pulver wieder aus. Zur völligen Reinigung wird der Körper aus Alkohol, eventuell mit Wasserzusatz, umkristallisiert. Er bildet feine, farblose Kriställchen. Im Schmelzröhrchen zersetzt er sich teilweise bei zirka 300°, schmilzt aber erst bei 320° vollständig. Das Bromid ist in Äther und Alkohol schwerlöslich, in Benzol und Chloroform hingegen leicht löslich.

0.1050 gr gaben 0.0412 gr Ag Br

$C_{28} H_{23} ON_2$ Br ber. Br 16.54
gef. 16.70

N-(α-Benzoyl) phenylvinyl-p-aminophenol.



Man löst 1 gr Oxymethylendesoxybenzoin in wenig Eisessig und fügt 0,5 gr p-Aminophenol hinzu. Durch Erwärmen tritt völlige Lösung ein. Die anfängliche Gelbfärbung geht in Braun über. Durch Verdünnen mit Wasser entsteht ein flockiger Niederschlag, der nach dem Wiederlösen beim Abkühlen schön kristallisiert.

Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der citronengelbe Körper bei 199—200°.

Das p-Aminophenolderivat ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich. In Natronlauge ist die Verbindung, im Gegensatz zu den isomeren Phenylhydroxylaminderivaten des Oxymethylendesoxybenzoins, löslich; durch Ansäuren wird aus der gelben Lösung wieder der ursprüngliche Körper ausgefällt.

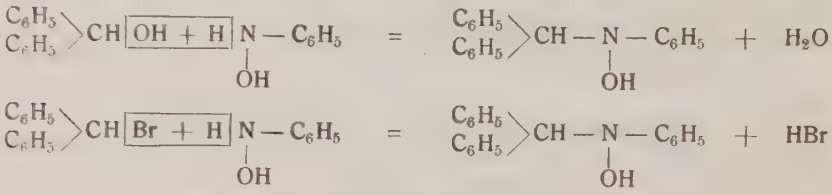
0.1877 gr gaben 8.05 cm^3 N_2 (27°, 743 mm)

$C_{21} H_{17} O_2 N$ ber. N 4.44
gef. 4.58

II

Darstellung und Untersuchung von β-Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin.

Die Versuche zur Darstellung dieses Körpers seien kurz durch folgende zwei Reaktionsschemata skizziert:



a) Diphenylcarbinol + Phenylhydroxylamin.

Weder in der Kälte, noch in der Wärme, konnte zwischen Diphenylcarbinol und Phenylhydroxylamin eine Reaktion beobachtet werden. Bei allen Versuchen liess sich das unveränderte Benzhydrol regenerieren, während das verwendete Phenylhydroxylamin, besonders bei den Versuchen mit hoher Temparatur, teilweise oder völlig zersetzt wurde.

Auch die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel erwies sich als wirkungslos.

b) Diphenylbrommethan [1]) *+ Phenylhydroxylamin.*

Verreibt man äquivalente Mengen dieser beiden Substanzen zusammen, so tritt zuerst Sintern und Orangefärbung ein. Unter Wärmeentwicklung schmilzt die Masse völlig zu einer dunkelroten Schmiere von eigenartig basischem Geruch.

Es wurde auf verschiedene Weise die Reinigung solcher Rohprodukte versucht, jedoch ohne Erfolg, sodass zur Änderung der Versuchsbedingungen geschritten wurde.

Die Annahme, das die Anwesenheit des bei der Reaktion entstandenen Bromwasserstoffs Ursache der erwähnten Zersetzungserscheinungen sei, erwies sich in der Folge als begründet. Schwach alkalische Agenzien, wie Natriumbicarbonat, Kalium- oder Natriumazetat, wurden zur Abstumpfung der unerwünschten Säure dem

[1]) Die Darstellung des Diphenylbrommethans erfolgte durch Bromieren von Diphenylmethan nach *J. F. Norris, R. Thomas* und *B. M. Brown*, B. *43*, 2959 (1910).

Reaktionsgemisch beigemengt und bewirkten in der Tat das Stehenbleiben der Reaktion auf der primären Stufe.

Die besten Ausbeuten wurden mit kristallisiertem, wasserhaltigem Natriumazetat erhalten, weshalb bloss die Darstellung nach dieser Methode beschrieben sein soll.

5 gr Diphenylbrommethan werden in der Reibschale mit 2,8 gr kristallisiertem Natriumazetat gut verrieben, in ein weites Reagensglas gebracht, 2,2 gr Phenylhydroxylamin zugegeben, worauf die ganze Masse mit einem Glasstab anhaltend verrieben wird. Die Reaktion erfolgt wie oben: bald Zusammensintern, Schmelzen, Wärmeentwicklung und Orangefärbung. Es entsteht ein schleimiges, von unangegriffenen Natriumazetat-Kriställchen durchsetztes Gemisch, welches stark nach Essigsäure riecht. Man gibt Wasser und Äther hinzu, wobei sofort völlige Lösung und glatte Schichtenbildung erfolgt; hierauf trennt man im Scheidetrichter. Die Ätherlösung wird am besten durch Evakuieren vom Äther befreit; zurück bleibt in 80—90 % Ausbeute das Rohprodukt des Hydroxylaminkörpers. Durch kurzes Waschen mit verdünntem Alkohol, den man nach erfolgter Lösung zweckmässig etwas verdünnt, wird ein für präparative Zwecke genügend reines Produkt vom Sm 120° erhalten.

Aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert, erhält man schliesslich den reinen, farblosen Körper vom Sm 125° (*Angeli* [1]) gibt 127° als Schmelzpunkt an).

Es ist absolut notwendig, für diese Reaktion nur frisch dargestelltes, trockenes Phenylhydroxylamin zu verwenden. Sobald das Phenylhydroxylamin schwach braun gefärbt ist, entsteht ein schmierigeres Produkt, aus dem der reine Körper erst durch öfteres Umkristallisieren und mit schlechterer Ausbeute erhalten wird, als bei Einhalten obiger Vorschrift.

Ebenso empfiehlt es sich, die Synthese nicht in wesentlich grösseren Mengen, als oben angegeben, anzusetzen. Da die Reaktionsmasse von ziemlich zäher Beschaffenheit ist, wird bei Anwendung grösserer Mengen das notwendige Rühren sehr erschwert. Will man die Substanz in grösserer Quantität herstellen, so nimmt man die Synthese am besten in kleinen Portionen vor, die man dann zusammen aufarbeiten kann.

Der Körper ist in Äther, sowie in heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol nur wenig löslich.

Lösungen des Körpers, die an der Luft stehen bleiben,

---

[1]) loc. cit.

scheiden bald braune Randkrusten aus, was wahrscheinlich auf Luftoxydation zurückzuführen ist.

Sowohl die Löslichkeit, wie die Angabe über Luftoxydation ist von *Angeli* und Mitarbeitern gleich angegeben worden.

0.2106 gr gaben 9.7 cm^3 N_2 (16°, 740 mm)
$C_{19}H_{17}ON$ ber. N 5.09
gef. 5.17

In wässriger Natronlauge ist der Körper weder in der Kälte, noch in der Wärme löslich.

Eisenchloridlösung, zur alkoholischen Lösung des Hydroxylaminkörpers zugetropft, erzeugt im ersten Moment Fällung, die sich beim Umschütteln mit intensiver, bald aufhellender Rotfärbung löst.

Untersuchung des Oxydationsproduktes von β-Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin.

(Diphenyl-N-phenylnitron)

Wie im ersten Teil (siehe Seite 17) erwähnt, konnte der von *Angeli* entdeckte Körper vom Sm 214° auch auf andere Weise erhalten werden.

Oxydation mit Cupriazetat.

1 gr Substanz wird in Methylalkohol gelöst und unter zeitweisem Erwärmen methylalkoholisches Kupferazetat zugefügt. Es fällt rasch voluminöses, rotes Cuprooxyd aus. Sobald Kupferazetat in kleinem Überschuss vorhanden ist, was an der grünen Färbung der überstehenden Lösung erkannt wird, saugt man ab unter gutem Auswaschen mit heissem Alkohol. Aus dem Filtrat fallen beim Erkalten glänzende Nadeln aus, die man auf dem Filter sammelt und aus heissem Alkohol umkristallisiert. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wird der Körper in gelblichen, büschelig gruppierten Nadeln vom Sm 214—215° erhalten.

0.1631 gr gaben 7,2 cm^3 N_2 (15°, 742 mm)
$C_{19}H_{15}ON$ ber. 5 12
gef. 5.02

Molekulargewichtsbestimmung.

0.1835 gr, gelöst in 11.41 gr Eisessig, gaben eine Schmelzpunktsdepression von 0.262°.
0.1249 gr, gelöst in 10.305 gr Naphtalin, gaben eine Schmelzpunktsdepression von 0.3403°.
$C_{19}H_{15}ON$ ber. 273.2
gef. 245.7, 239.4

Zusammenstellung der Resultate.

Neu dargestellt und beschrieben wurden folgende Verbindungen:

1. cis-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.
2. trans-β-(α-Benzoyl) phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.
   a) durch Verseifung des Azetylkörpers
   b) durch Umlagerung der cis-Form.
3. Methyläther der cis-Form.
4. Azetylderivat der trans-Form.
5. β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamin.
   a) durch Spaltung des Azetylkörpers.
   b) durch Spaltung der trans-Form.
6. Monobromid des β-Phenylvinyl-β-phenylhydroxylamins.
7. Triphenyl-β, β'-phenylhydroxylamin-$\triangle^2$-pyrrolin.
   a) durch Kondensation von Oxymethylendesoxybenzoin mit Phenylhydroxylamin ohne Lösungsmittel.
   b) durch Spaltung der cis-Form.
8. Pikrat des Triphenyl-β, β'-phenylhydroxylamin-$\triangle^2$-pyrrolins.
9. Monobromid des Triphenyl-β, β'-phenylhydroxylamin-$\triangle^2$-pyrrolins.
10. Triphenyl-β, β'-phenylchloramin-$\triangle^2$-pyrrolin.
    a) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die cis-Form.
    b) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Triphenyl-β, β'-phenylhydroxylamin-$\triangle^2$-pyrrolin.
11. N-(α-Benzoyl) phenylvinyl-p-aminophenol.
12. β-Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin wurde aus Diphenylbrommethan und Phenylhydroxylamin dargestellt und mit dem von *Angeli* und Mitarbeitern dargestellten Körper identifiziert.
13. Diphenyl-N-phenylnitron konnte durch Oxydation von β-Diphenylmethyl-β-phenylhydroxylamin mit Kupferazetat dargestellt werden.

Vita.

Ich, *Robert Wittwer*, von *Basel*, wurde am 3. Februar 1897 als Sohn des Robert Wittwer, Kaufmann, und der Marie geb. Weber von Basel geboren.

Ich besuchte die hiesige Primarschule, die Untere und die Obere Realschule und erhielt dort im Herbst 1915 das Reifezeugnis.

Im darauffolgenden Wintersemester immatrikulierte ich mich an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. *F. Fichter* und bestand im Herbst 1917 das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. Dann arbeitete ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* in der organischen Abteilung der chemischen Anstalt und bestand im Herbst 1918 das organische Vorexamen.

Mit der vorliegenden Arbeit war ich seit Neujahr 1921 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* beschäftigt. Sie fand im Oktober des gleichen Jahres ihren Abschluss. Meinen beiden verehrten Lehrern, den Herren Professoren *H. Rupe* und *F. Fichter*, die mir während meiner ganzen Studienzeit ihr Wohlwollen in gütiger Weise entgegengebracht haben, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

St. Bauer, A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, J. Landmann, R. Michels, P. Ruggli, H. Rupe, G. Senn, H. Veillon und H. Zickendraht.